

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-011663  
(43)Date of publication of application : 21.01.1984

(51)Int. Cl. H01L 27/04  
H01L 21/314

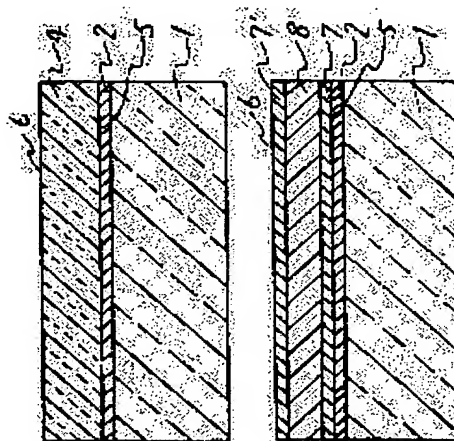
(21)Application number : 57-120896 (71)Applicant : NEC CORP  
(22)Date of filing : 12.07.1982 (72)Inventor : SHIRAKAWA SHUICHI

### (54) MANUFACTURE OF CAPACITOR FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the leakage currents of a tantalum oxide film by forming an ultra-thin silicon nitride film between the tantalum oxide film and a silicon substrate, forming a nitrogen-concentration gradient, and reducing stress in the interface between the tantalum oxide film and the ultra-thin silicon nitride film.

CONSTITUTION: A direct interaction between the tantalum oxide film 4 and the silicon semiconductor substrate 1 is obstructed owing to the ultra-thin silicon nitride film 2, and leakage currents are reduced. The nitrogen concentration gradient of which nitrogen concentration in the tantalum oxide film 4 increases in the interface 5 in the film thickness direction and decreases gradually toward the surface 6 of the tantalum oxide film and gradually increases again and reaches the surface 6 of the tantalum oxide film can be formed through heat treatment for two hrs. at 1,100° C in NH<sub>3</sub> gas, and tantalum oxide film layers 7, 7' of high nitrogen concentration are each formed. The oxide film layer 7 functions as a buffer layer relaxing stress resulting from the difference of thermal expansion coefficients because it has an intermediate thermal expansion coefficient of the tantalum oxide film 4 containing no nitrogen and the ultra-thin silicon nitride film 2, and leakage currents in the tantalum oxide film can be reduced.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998, 2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—11633

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/316

識別記号

庁内整理番号  
7739—5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ リン酸アルミノシリケートガラスの形成方法

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝  
浦電気株式会社総合研究所内

⑮ 特 願 昭57—119939

⑯ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

⑰ 出 願 昭57(1982)7月12日

川崎市幸区堀川町72番地

⑱ 発 明 者 小林啓二

⑲ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

リン酸アルミノシリケートガラスの形成方法

2. 特許請求の範囲

反応炉の中にウェハーを配列し、反応炉中に  $\text{SiH}_4$  と  $\text{PH}_3$  ガスをキャリアーガスとともに送り、りんゲイ酸塩ガラスを形成する過程に於て、上記混合ガスに  $\text{Al}^3$  を含有するガスを混合して、ガラス被膜を形成するか又は、上記ガラスと  $\text{Al}^3$  とを反応させることによって形成されたガラス構造の少くとも一部が正りん酸アルミニウムを形成させることとを特徴とする リン酸アルミノシリケートガラス の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はMOSデバイスの製造プロセスに用いられる高耐水性、非結晶性りん酸アルミノシリケートガラス被膜の形成方法に関する。

(従来技術とその問題点)

従来からMOSデバイスの製造工程に於ては、りん酸シリケートガラス(PSG)やりん酸ホウケイ酸

ガラス(PBSG)等が用いられ、これらは拡散源やパッシベーションとして用いられている。これらのガラスは微結晶化、失透し易く、流動点が高い。普通のCVD法でつくられたりん酸シリケートガラスは耐水性が悪く、長期間使用していると  $\text{PO}_4$  面体にOHが結合し、これがデバイスの電気特性の信頼性を悪くする等の問題があった。またりん酸シリケートガラスに  $\text{PbO}$  を導入して融点を下げる工夫もなされたが  $\text{PbO}$  自体も高温で還元され易く、安定なガラスが得られずガラスとしての高抵抗性を長期得るには問題があった。また普通のりん酸シリケートガラスに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を導入すると耐水性は改善されるが融点が高くなる等半導体用薄膜として利用するには多くの問題点があった。MOSデバイス用薄膜ガラスの特性としては軟化点が低く、流動点が  $700\sim 800^\circ\text{C}$  以下の低いもので、基板Siの熱膨張係数とガラスとの膨張係数があまり大きな差がなく、耐水性、安定性にすぐれたものが要求される。

(発明の目的)

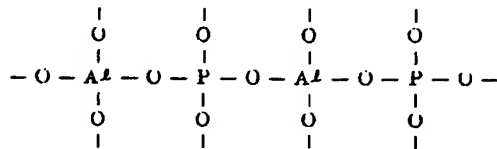
本発明は上記の欠点を改良するためになされた

ものであり、その目的とするところは従来のりん酸シリケートガラスよりも軟化点が低く、流動点も800℃程度のもので、耐水性が高く、安定なガラス被膜を形成することにある。

#### 〔発明の概要〕

反応炉の中で多数のウェハーを配列し、常圧又は減圧CVD法により反応炉中に $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 等のガスをキャリアーガスとともに送って、基板上に安定な非晶質膜を形成させる工程に於て、堆積温度350～900℃反応炉内圧力0.01～2 Torr 中性ないし酸化性雰囲気にて形成されたガラス被膜の構造の少くとも一部が正りん酸アルミニウムを構成することが特徴である。更に反応炉中で必ずしもりん酸と $\text{Al}$ とを反応させなくとも、 $\text{Al}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ をスパッター、CVD等であらかじめつけた膜上にキャリアーガスとともに $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ ガスを送って、反応雰囲気と反応温度を規定して正りん酸アルミニウムを形成させてもよい。ガラス被膜が熱的、電気的に安定で透明で非晶質を維持するためには形成されたガラス構造が4配位の連続した構造単

位を取り得ることが必要である。正りん酸アルミニウム自体は安定なガラスを維持するが、正りん酸アルミニウムは耐化学性、耐湿性がよく、耐失透性、安定性がすぐれているのは次のような4配位構造の安定した構造をガラスの中で形成するからである。



即ち $\text{PO}_4$ 四面体に於けるP原子のあまった原子価と、 $\text{PO}_4$ 四面体に於ける $\text{Al}$ 原子の不足した原子価とが兩種の四面体で組をつくることによって過不足なく相殺されるため、 $\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスに於ける非架橋酸素が兩種四面体の架橋酸素に変化して構造を強化すると考えられる。勿論スパッター法や蒸着によらなくとも通常の熔融法による急冷などによって、Siウェハー上に非晶質の正りん酸アルミニウムを形成させて、安定なパッシベーション被膜を形成させてもよい。

#### 〔発明の効果〕

上記処理方法によって $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスを作製すると、ガラスの構造が非架橋酸素のない連続した4配位構造をとるために、結晶化しにくい安定なガラス被膜が形成される。勿論X線回折法によってもハローしか観測されない。本組成のガラスの耐水性は普通のソーダ石灰ガラスのものと同様であり、流動点は800℃前後である。転移点付近で熱処理を行っても結晶化することはない。

#### 〔発明の実施例〕

##### 実施例 1.

次に図面を参照しながら発明の一実施例について説明する。例えば第1図に示されるように反応炉内に3ヶ所から反応ガスをキャリアーガスと共に供給する。パイプ1には $\text{SiH}_4$ とキャリアーガス、パイプ2には $\text{PH}_3$ とキャリアーガスを送る。パイプ3には $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ と $\text{O}_2$ ガスを送る。キャリアーガスとしては窒素等の中性ないし酸化性のガスが選ばれる。4はウェハー、5は加熱板、6は反応炉で

ある。通常のCVD法ではこのような方式では正りん酸アルミニウムを得ることは困難であるが、堆積の条件、圧力雰囲気熱処理条件など適宜選定すると非晶質膜としての安定な正りん酸アルミニウムが形成される。前記方法に於てチャンパーの中に $\text{SiH}_4$ を $1\ell/\text{min}$ 、 $\text{PH}_3$ を $1\ell/\text{min}$ 、キャリアーガスと共に送り込み、又、 $\text{O}_2$ ガスとともに $\text{Al}_2\text{Cl}_3$   $1\ell/\text{min}$ を送り込み堆積温度500℃、反応炉内圧力0.1 Torr、酸化性雰囲気にて反応させウェハー上に約1 $\mu\text{m}$ の厚さのガラスを形成した。これは非晶質であり、失透現象はなかった。約800℃で流動し、耐水性は0.5%（重量減）程度であり、通常熔融法によるソーダ石灰ガラスよりもまざっていた。正りん酸アルミニウムを出来るだけ多く形成するには、Pと $\text{Al}$ とを含むガス量を単位時間当たりなるべく等しくするのが望ましい。 $\text{P}_2\text{O}_5$ に対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ が少く堆積するとメタリン酸アルミニウムができやすい。非晶質として安定化するにはオルソリン酸アルミニウムの形で形成させることが有利なことはいうまでもない。

## 実施例 2.

ウェハーの上にスパッタリングで $Al_2O_3$ 被膜を厚さ $0.5\mu m$ つけた後にこれを反応炉の中に挿入して、 $N_2$ のキャリアーガスとともに $SiH_4$   $1\ell/min$ 、 $PH_3$   $1\ell/min$ を送り込み堆積温度 $400^\circ C$ 、圧力 $0.1 Torr$ で反応させた後、 $800^\circ C$ 酸化性雰囲気中に熱処理し $SiO_2-P_2O_5-Al_2O_3$ 系ガラス被膜を形成させた。

このガラスの結晶化失透現象はX線回折では明瞭な解析パターンが認められない程度の非晶質を保っていた。このガラスの流動点は $850^\circ C$ 耐水性は $0.55\%$ 程度であった。

以上記載された通りCVD法によって連続4配位構造の正りん酸アルミニウムを形成させる方法は非晶質化を安定化し、耐水性を改善し、低温絶縁膜としての作用が顕著であるため工業的に有用なガラス被膜製造法であるといえることができる。

本発明方法は単に半導体被膜用というだけでなく、一般のセラミック被膜用ガラスや金属被膜用ガラス等としても用いられることは勿論である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に使用する装置の一例を示している。

- 1 .....  $SiH_4$ とキャリアーガス用パイプ,
- 2 .....  $PH_3$ とキャリアーガス用パイプ,
- 3 .....  $Al_2Cl_3$ とキャリアーガス( $O_2$ )用パイプ,
- 4 ..... ウェハー,
- 5 ..... 基板加熱板,
- 6 ..... 反応炉。

代理人 弁理士 則 近 憲 佑  
(ほか1名)

第 1 図

